

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157791

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 8 J 7/04

K

C 0 2 B 1/10

Z

7132-2K

5/30

9018-2K

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号

特願平4-315165

(22)出願日

平成4年(1992)11月25日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 中村 典永

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 乗竹 祐吾

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 光来出 良彦

(54)【発明の名称】 耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルム、偏光板及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 トリアセチルセルロースフィルムを劣化させることなく、また白化することなく、トリアセチルセルロースフィルムとの密着性に優れ、しかも耐擦傷性に優れたハードコート層を形成したトリアセチルセルロースフィルム、そのフィルムを使用した偏光板、及びその製造方法を提供する。

【構成】 トリアセチルセルロースフィルム上に、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して溶剤乾燥型樹脂としてセルロース系樹脂を10重量部以上100重量部以下含む塗料組成物を塗布し、電離放射線を照射して塗膜を硬化させてハードコート層を形成する。この塗料組成物にMgF<sub>2</sub>を添加することにより、反射防止性を付与することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリアセチルセルロースフィルム上に、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して溶剤乾燥型樹脂としてセルロース系樹脂を10重量部以上100重量部以下含む塗料組成物を塗布し、電離放射線を照射して塗膜を硬化させることを特徴とする耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルムの製造方法。

【請求項2】 トリアセチルセルロースフィルム上に、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して10重量部以上100重量部以下の溶剤乾燥型樹脂であるセルロース系樹脂及びMgF<sub>2</sub>を含む塗料組成物を塗布し、電離放射線を照射して塗膜を硬化させることを特徴とする耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の方法により製造された耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルム。

【請求項4】 請求項3記載の耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルムが偏光素子にラミネートされていることを特徴とする偏光板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ワープロ、コンピュータ、テレビ等の各種ディスプレイ等、特に液晶ディスプレイの表面に用いられる耐擦傷性フィルム、そのフィルムを使用した偏光板、及び耐擦傷性フィルムの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ワープロ、コンピュータ、テレビ等の各種ディスプレイは、その表面のガラスやプラスチック等の透明保護基板を通して文字、図形等の視覚情報が観察されるようになっている。特に、液晶ディスプレイ等の表示体の表面には、光のシャッターの役目をするフィルム状の偏光素子が設けられているが、偏光素子自体が耐擦傷性に劣るために、ガラス、透明プラスチック板、又は透明プラスチックフィルム等の透明保護基板により保護されて、偏光板が形成されている。しかしながら、透明プラスチック板又は透明プラスチックフィルム等のプラスチックからなる透明保護基板自体においても傷がつきやすいので、近年、このような偏光板の表面に耐擦傷性を持たせたものが開発されている。このような技術として、例えば、特開平1-105738号公報に記載されるものがある。

【0003】この公報には、フィルム状の偏光素子に貼合されて偏光板を構成するための、耐擦傷性、防眩性が付与された透明保護フィルムとして、光制御用トリアセテートフィルムが開示されている。このフィルムは、未ケン化のトリアセテートフィルム的一方の面に、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂からなる硬化塗膜を設けることにより耐擦傷性にすぐれたトリアセテートフ

ィルムとしている。

【0004】一方、従来外部から照射される光の反射防止及び内部から透過して来る光の防眩のために、従来、ディスプレイ表面の平滑な面に、反射防止膜を積層していた。一般的に、透明基板表面に入射する光の反射を防止する方法としては、ガラスやプラスチック表面に反射防止塗料を塗布する方法、ガラス等の透明基板の表面に膜厚0.1μm程度のMgF<sub>2</sub>等の極薄膜や金属蒸着膜を設ける方法、プラスチックレンズ等のプラスチック表面に電離放射線硬化型樹脂を塗工し、その上に蒸着によりSiO<sub>2</sub>やMgF<sub>2</sub>の膜を形成する方法、電離放射線硬化型樹脂の硬化膜上に低屈折率の塗膜を形成する方法があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来、トリアセチルセルロースフィルム上に、耐擦傷性を付与するためのハードコート層を形成する際、トリアセチルセルロースフィルムを溶解する酢酸エチルメチルエチルケトン等の溶剤を用いて、トリアセチルセルロースフィルムの表面を多少溶解し、トリアセチルセルロースフィルムとハードコート層用の樹脂との密着性を向上させていたが、この方法ではトリアセチルセルロースフィルムが劣化する問題、及びトリアセチルセルロースフィルムが白化したりして透明性を損ねるという問題があった。

【0006】さらに、トリアセチルセルロースフィルム自体の耐熱性がないため、ハードコート層用の樹脂として紫外線硬化型樹脂を用いた場合、紫外線の照度が上げられず表面硬度が低下するという問題があった。従来の二酸化珪素等のマット剤を添加した樹脂を塗工することによりディスプレイの表面に形成したハードコート層は、外部から光が照射されるとその光の反射を十分に防止することができなかった。また、このハードコート層を有するディスプレイは、二酸化珪素を2〜4重量%前後程度配合しているので、そのハードコート層において内部から透過する光の拡散が起こり、ハードコート層を透過する光の量、即ち透過光量が減少するため、透明性が低下し、画像の解像度やコントラストが低下していた。

【0007】また、表面が平滑なディスプレイの表面に反射防止膜を積層しても、十分な反射防止効果が得られなかった。そこで本発明の1番目の目的は、トリアセチルセルロースフィルムを劣化させることなく、また白化することなく、トリアセチルセルロースフィルムとの密着性に優れ、しかも耐擦傷性に優れたハードコート層を形成したトリアセチルセルロースフィルム、そのフィルムを使用した偏光板、及び耐擦傷性に優れたトリアセチルセルロースフィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】本発明の2番目の目的は、上記目的に加えてさらに反射防止効果を有するトリアセチルセルロース

フィルム、そのフィルムを使用した偏光板、及び耐擦傷性に優れたトリアセチルセルロースフィルムの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルムの1番目の製造方法は、トリアセチルセルロースフィルム上に、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して溶剤乾燥型樹脂としてセルロース系樹脂を10重量部以上100重量部以下含むハードコート用塗料組成物を塗布し、電離放射線を照射して塗膜を硬化させて製造することを特徴とするものである。

【0010】次に、本発明の耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルムの2番目の製造方法は、トリアセチルセルロースフィルム上に、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して10重量部以上100重量部以下の溶剤乾燥型樹脂であるセルロース系樹脂及びMgF<sub>2</sub>を含むハードコート用塗料組成物を塗布し、電離放射線を照射して塗膜を硬化させて製造することを特徴とするものである。

【0011】本発明は、これらの製造方法により、耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルムが得られ、このフィルムをフィルム状の偏光素子にラミネートすることにより、本発明の偏光板とするものである。本発明の手段をさらに詳細に説明する。本発明に用いられるトリアセチルセルロースフィルムの厚みは、板状のものでフィルム状のものでよいが、通常は25μm～1000μm程度のものが用いられる。

【0012】電離放射線硬化型樹脂：本発明における電離放射線硬化型樹脂組成物に用いられる皮膚形成成分は、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエーテル樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0013】特に好適には、ポリエステルアクリレート

とポリウレタンアクリレートの混合物が用いられる。その理由は、ポリエステルアクリレートは塗膜が非常に硬くてハードコートを得るのに適しているが、ポリエステルアクリレート単独ではその塗膜は衝撃性が低く、脆くなるので、塗膜に耐衝撃性及び柔軟性を与えるためにポリウレタンアクリレートを併用する。ポリエステルアクリレート100重量部に対するポリウレタンアクリレートの配合割合は30重量部以下とする。この値を越えると塗膜が柔らかすぎてハード性がなくなってしまうからである。

【0014】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂組成物を紫外線硬化型樹脂組成物とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、α-アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を混合するのが好ましい。

【0015】また電離放射線としては、紫外線、可視光線等の電磁波、電子線等の粒子線が用いられる。

レベリング剤：本発明で使用する耐擦傷性のハードコート塗膜を形成するための塗料組成物として電離放射線硬化型樹脂のうち紫外線硬化型樹脂を用いた場合には、その中に、レベリング剤としてフッ素系、シリコン系のレベリング剤を添加すると、ハードコート塗膜を硬化させる際に有利である。その理由は、通常、透明基板としてトリアセチルセルロースを用いた場合には、耐熱性がないために紫外線の照射強度をあまり上げられないので、得られた塗膜表面の硬度が不足するが、レベリング剤を添加した紫外線硬化型樹脂においては、溶剤乾燥時の塗膜にはフッ素系、シリコン系のレベリング剤が空気界面にブリードしてくるので、酸素による紫外線硬化型樹脂の硬化阻害を防ぐことができ、紫外線の照射強度が低くても十分な硬度を有する硬化塗膜を得ることができるからである。

【0016】また、シリコン系、フッ素系のレベリング剤によるスベリ性が付与されるために耐擦傷性が向上する。レベリング剤の添加量は、紫外線硬化型樹脂100重量部に対し0.01～0.5重量部である。

セルロース系樹脂：本発明で電離放射線硬化型樹脂に混合して使用する溶剤乾燥型樹脂としてのセルロース系樹脂は、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対しセルロース系樹脂を10重量部以上100重量部以下含ませる。溶剤乾燥型樹脂としてセルロース系樹脂を用いる理由は、トリアセチルセルロースフィルム上に、ハードコート塗膜を形成するのに、溶剤乾燥型樹脂として、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテ

ートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂及びその溶媒であるトルエンを用いるとハードコート塗膜の密着性及び透明性の点において有利だからである。

【0017】すなわち、セルロース系樹脂に溶剤としてトルエンを使用した場合、トルエンは透明基板であるトリアセチルセルロースフィルムに対し非溶解性で密着性付与において劣る溶剤であるにもかかわらず、トリアセチルセルロースフィルムとハードコート塗膜樹脂中に含まれるセルロース系樹脂との密着性が良好であるからである。しかもこのトルエンは、透明基板であるトリアセチルセルロースフィルムを溶解しないので、透明基板の表面は白化せず、透明性が保たれる利点がある。

【0018】本発明のハードコート用塗料組成物に含ませることのできる反射防止付与剤としてはフッ化マグネシウムMgF<sub>2</sub>を使用することができる。このMgF<sub>2</sub>の添加量は、ハードコート用塗料組成物100重量部に対して10～80重量部とすることができる。このMgF<sub>2</sub>を添加することにより塗膜の屈折率を低下させることができ、反射防止性を付与することができる。

【0019】また、表面の平面性、硬化性をよりupするために、高透明、平滑なPETフィルムをラミネートした後、UVを照射し硬化後、剥離してもよい。

【0020】

【実施例1】ポリエステルアクリレート83重量部に対して溶剤乾燥型樹脂としてセルロース系ポリマーを17重量部及びレベリング剤としてシリコンオイル0.1重量部含有させて、トルエンで全体を希釈して粘度を調整してハードコート用塗料組成物を調製した。

【0021】このハードコート用塗料組成物をトリアセチルセルロースフィルム上に塗工し、溶剤を乾燥した後、紫外線を照射して塗膜を硬化させて、乾燥時の膜厚0.1μmとした。得られた硬化塗膜の表面硬度は、鉛筆硬度2H、テーパー磨耗（磨耗軸CS-10F、500g×2荷重、100回転）後のヘイズ値の変化は3.5減少した。密着性試験（3N NaOH60℃、水溶液5分間浸漬）の剥離状況は100/100であり、密着性に優れていることがわかった。

【0022】上記のようにして得られた耐擦傷性を有す

るトリアセチルセルロースフィルムをケン化処理することにより、偏光素子、即ち、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光素子との接着性増強効果及び静電防止効果を持たせた。次いで、接着剤を用いケン化後のトリアセチルセルロースフィルムと前記偏光素子とをドライラミネートして偏光板を作成した。

【0023】

【実施例2】ポリエステルアクリレート83重量部、セルロース系ポリマー17重量部、シリコンオイル0.1重量部の樹脂100重量部に対し、MgF<sub>2</sub>、微粒子を50重量部添加しトルエンで希釈して粘度を調整してハードコート用塗料組成物を調製した。

【0024】このハードコート用塗料組成物をトリアセチルセルロースフィルム上に塗工し、溶剤を乾燥した後、紫外線を照射して塗膜を硬化させて、乾燥時の膜厚0.1μmとした。得られた硬化塗膜の表面硬度は、鉛筆硬度2H、テーパー磨耗（磨耗軸CS-10F、500g×2荷重、100回転）後のヘイズ値の変化は3.5減少した。密着性試験（NaOH 3N60℃、水溶液5分間浸漬）の剥離状況は100/100であり密着性に優れていることがわかった。

【0025】得られた耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルムの透過率は、350～700nmの波長領域において、MgF<sub>2</sub>を添加しない場合に対して約5%上昇して透明性が増加し、また反射率は5%減少して反射防止性を有していた。得られた耐擦傷性を有するトリアセチルセルロースフィルムを前記実施例1と同様に偏光素子とドライラミネートして偏光板を作成した。

【0026】

【発明の効果】1番目の目的を達成する本発明によれば、トリアセチルセルロースフィルムを劣化させることなく、また白化することなく、トリアセチルセルロースフィルムとの密着性に優れ、しかも耐擦傷性に優れたハードコート層を形成したトリアセチルセルロースフィルムが得られた。

【0027】2番目の目的を達成する本発明によれば、上記の発明の効果に加えて反射防止効果性をトリアセチルセルロースフィルムに付与することができた。